

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-191090

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

---

(51)Int.Cl.

H01L 21/66  
G01N 23/223  
H01L 21/265

---

(21)Application number : 07-263494

(71)Applicant : PIYUARETSUKUSU:KK  
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 18.09.1995

(72)Inventor : MURAOKA HISASHI  
FUKAZAWA YUJI

---

(30)Priority

Priority number : 06259901    Priority date : 16.09.1994    Priority country : JP

---

## (54) METHOD FOR ESTIMATING SURFACE DEFECT OF SILICON WAFER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method capable of grasping at a glance and estimating the degree and the distribution of surface defect of surface level or the like which is formed by crystal defect and contamination of the whole surface of a silicon wafer, with a visualized picture image.

CONSTITUTION: Semiconductor treatment solution is prepared which contains harmful contamination elements in a semiconductor manufacturing process which are marked by radioisotopes. A silicon wafer whose crystal surface is exposed is brought into contact with the semiconductor treatment solution, and the marked contamination elements are adsorbed. Thus a harmful element adsorption wafer is obtained. The pattern of radioactivity intensity distribution of the surface of the harmful element adsorption wafer is stored on an accelerated phosphorescence phosphor layer, as a latent image. The pattern of radioactivity intensity distribution stored on the accelerated phosphorescence phosphor layer is read as a picture image, and the radioactivity intensity distribution on the harmful element adsorption wafer surface which is shown in a picture image is measured.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-191090

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/66		L		
G 0 1 N 23/223				
H 0 1 L 21/265				
			H 0 1 L 21/ 265	T
			審査請求	未請求 請求項の数5 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-263494	(71) 出願人	390039619 株式会社ビューアレックス 神奈川県横浜市港北区新羽町735番地
(22) 出願日	平成7年(1995)9月18日	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(31) 優先権主張番号	特願平6-259901	(72) 発明者	村岡 久志 神奈川県横浜市青葉区美しが丘3-15-2
(32) 優先日	平6(1994)9月16日	(72) 発明者	深澤 雄二 神奈川県横浜市鶴見区駒岡3丁目1-1-601
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 岩見谷 周志

(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハの表面欠陥の評価方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコンウェーハ全表面の結晶欠陥及び汚染により形成される表面準位等の表面欠陥の程度及び分布を視覚化した画像により一瞥で把握し、評価することができる方法の提供。

【解決手段】 (A) 半導体を製造するプロセスにおいて有害である汚染元素であって放射性同位元素で標識したものを含有する半導体処理液を調製し、(B) 結晶表面を露出したシリコンウェーハを前記の半導体処理液と接触させ、前記の標識した汚染元素を吸着させて有害元素吸着ウェーハを得、(C) 前記の有害元素吸着ウェーハ表面の放射能強度分布のパターンを輝尽性蛍光体層に潜像として記憶させ、(D) 前記の輝尽性蛍光体層に記憶された放射能強度分布のパターンを画像として読み出し、該画像に示された有害元素吸着ウェーハ表面の放射能強度分布を測定する、ことからなるシリコンウェーハの表面欠陥の評価方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 半導体を製造するプロセスにおいて有害である汚染元素であって放射性同位元素で標識したものを含有する半導体処理液を調製し、(B) 結晶表面を露出したシリコンウェーハを前記の半導体処理液と接触させ、前記の標識した汚染元素を吸着させて有害元素吸着ウェーハを得、(C) 前記の有害元素吸着ウェーハ表面の放射能強度分布のパターンを輝尽性蛍光体層に潜像として記憶させ、(D) 前記の輝尽性蛍光体層に記憶された放射能強度分布のパターンを画像として読み出し、該画像に示された有害元素吸着ウェーハ表面の放射能強度分布を測定する、ことからなるシリコンウェーハの表面欠陥の評価方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の方法であって、前記の表面欠陥が、シリコンウェーハ表面の結晶欠陥、不純物汚染により形成された表面準位、又はそれらの組み合わせである評価方法。

【請求項 3】 前記の (A) 工程に用いる放射性同位元素が、 $^{64}\text{Cu}$ 、 $^{61}\text{Cu}$ 、 $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Ni}$ 、 $^{22}\text{Na}$ 、 $^{24}\text{Na}$ 、 $^{43}\text{Ca}$ 、 $^{198}\text{Au}$  又は  $^{18}\text{F}$  である請求項 1 又は 2 に記載の評価方法。

【請求項 4】 前記の (B) 工程において、得られた有害元素吸着ウェーハに対して吸着させた前記の標識した汚染元素の 80~98% を除去する洗浄処理を施した後、該ウェーハを前記の (C) 工程に供する、請求項 1 に記載の評価方法。

【請求項 5】 前記の (B) 工程に用いるシリコンウェーハが、シリコンウェーハ製造時又はシリコンデバイス製造時のシリコンウェーハに加熱処理を施したものである請求項 1 に記載の評価方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体用シリコンウェーハを製造するプロセス及び半導体用シリコンウェーハを加工してシリコンデバイスを製造するプロセスにおいて生じるシリコンウェーハの表面欠陥、汚染により形成される表面準位等の表面欠陥の程度及び分布を評価方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコンデバイスの製造プロセスにおいては、熱処理等の際に有害な汚染金属がウェーハ表面の結晶欠陥に引きつけられて析出することが良く知られている。これを利用して、デバイス活性領域以外に意図的に結晶欠陥を作って、ここに有害金属を集めるゲッタリング技術が知られている。しかし、ウェーハ表面に欠陥があると、ここに有害金属が析出して補足されてデバイス不良化の原因となる。ところが、このような結晶欠陥に補足される程度は結晶欠陥の種類や程度により異なる。通常半導体工場において結晶欠陥と関わりのあるシリコンデバイス製造上の有害な金属は  $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$  のような重金属、 $\text{Na}$ 、 $\text{Ca}$  のようなアルカリ金属、アルカリ土類

2

金属が代表的であり、プロセス清浄化の主対象となっている。

【0003】従って、シリコンウェーハ表面の結晶欠陥の評価は、半導体の表面評価を行う場合における主要項目となっている。代表的な結晶欠陥の評価方法としては、例えば、結晶欠陥部分にエッチング反応が集中的に起きやすいことを利用し、選択的なエッチング法によりシリコンウェーハ中の結晶欠陥を顕在化させてこれを顕微鏡で観察する方法がある。また、電子顕微鏡を使用してシリコンウェーハ表面の結晶欠陥部分を直接観察することも行われている。結晶格子のみだれを直接観測する方法としては、X線ラング法のようなX線回折を利用する方法がある。またシリコンウェーハ表面に光を投射し、その反射率や複素屈折率スペクトルを測定することにより結晶欠陥を評価する方法等も試みられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの評価方法は、大部分がシリコンウェーハ表面において微視的或いは局所的に存在する結晶欠陥を評価するのに適するものであり、シリコンウェーハ表面の全体的な結晶欠陥分布を把握するには適しないものが多い。例えば前記のエッチング法を使用した評価方法では、シリコンウェーハ表面に強度の構造欠陥であるスリップが発生した場合や、大量の転位や微小欠陥がくもり状になって顕れた場合以外は、シリコンウェーハ全表面の欠陥分布を肉眼で観察することはできない。またX線ラング法は、線欠陥や面欠陥などの構造欠陥を評価するのに適し、そしてシリコンウェーハ全表面のこのような構造欠陥の分布を写真上で観察することはできるものの、イオン注入欠陥のような非結晶化した欠陥部分や点欠陥の集合体の検査方法としては有効ではない。さらに、上述の方法は、結晶欠陥の有無にかかわらず、シリコンウェーハ表面に付着した有機物を初めとする不純物汚染に起因する表面準位を一般的には検出することができない。

【0005】本発明の目的は、シリコンウェーハ全表面の結晶欠陥及び汚染により形成される表面準位等の表面欠陥、特にシリコンデバイス製造プロセスの清浄化の対象となる有害な汚染元素を捕捉する全て表面欠陥の程度及び分布を、画像により一瞥で把握することができ、しかも表面欠陥の程度を数量的に表すことができる、シリコンウェーハの表面欠陥の評価方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するものとして、(A) 半導体を製造するプロセスにおいて有害である汚染元素であって放射性同位元素で標識したものを含有する半導体処理液を調製し、(B) 結晶表面を露出したシリコンウェーハを前記の半導体処理液と接触させ、前記の標識した汚染元素を吸着させて有害元素吸着ウェーハを得、(C) 前記の有害元素吸着ウェー

ハ表面の放射能強度分布のパターンを輝尽性蛍光体層に潜像として記憶させ、(D)前記の輝尽性蛍光体層に記憶された放射能強度分布のパターンを画像として読み出し、該画像に示された有害元素吸着ウェーハ表面の放射能強度分布を測定する、ことからなるシリコンウェーハの表面欠陥の評価方法を提供する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本明細書において、表面欠陥とは、シリコンウェーハ表面の結晶欠陥及び不純物汚染により形成される表面準位を含む用語である。結晶欠陥としては、空孔、格子間シリコン、格子間不純物、置換型不純物のような点欠陥の集合体、種々の転位よりなる線欠陥、粒界、双晶、積層欠陥のような面欠陥、非晶化領域、並びにヘイズを生じるような微細凹凸がある。また、不純物汚染を起こす不純物としては、例えば、Cu、Fe、Ni、Au等の重金属、Na等のアルカリ金属、Ca、Mg等のアルカリ土類金属及び種々の有機物が挙げられる。

#### 【0008】(A) 工程

本発明では、まず、半導体製造プロセスにおいて有害である汚染元素を放射性同位元素で標識して半導体処理液に添加する。本発明で使用される放射性同位元素は、半導体製造プロセスの代表的な有害な汚染元素、即ちCu、Fe、Ni、Na、Ca、Au等の有害金属に対して、 $^{64}\text{Cu}$ 、 $^{61}\text{Cu}$ 、 $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Ni}$ 、 $^{22}\text{Na}$ 、 $^{24}\text{Na}$ 、 $^{45}\text{Ca}$ 、 $^{198}\text{Au}$ 等である。また、例えば、含フッ酸処理液中にシリコンウェーハを浸漬した場合には、該処理液の主成分元素であるF自体のウェーハ表面への吸着も結晶欠陥で加速される。Fイオンはデバイス構造に必要な $\text{SiO}_2$ 膜に対して活性が強いので、得られるデバイスが不良品となるおそれもある。従って、本発明の評価方法では、 $^{18}\text{F}$ のような非金属放射性元素も前記放射性同位元素の対象となる。

【0009】本発明に用いる半導体処理液としては、実際の半導体製造プロセスで一般的に広く使われている液が望ましく、例えば、アンモニア・過酸化水素洗浄剤（以下、SC-1という）；塩酸・過酸化水素洗浄剤（以下、SC-2という）；稀フッ酸、フッ化アンモニウム緩衝フッ酸等の含フッ酸処理液等が挙げられる。特に含フッ酸処理液は、標識として $^{64}\text{Cu}$ 、 $^{61}\text{Cu}$ 、 $^{198}\text{Au}$ 、 $^{18}\text{F}$ 等を用いた評価方法に適している。またSC-1は、標識として $^{59}\text{Fe}$ を用いた評価方法に適している。前記の汚染元素は、その種類に応じて適宜の状態、例えば金属の場合、塩化物、酢酸塩、硝酸塩等の水溶性の塩の状態では半導体処理液に添加すればよい。

【0010】放射性同位元素で標識した汚染元素の半導体処理液への添加量は、Cu、Feのような金属不純物を使う場合には半導体処理液に対して、0.1～10ppb程度でよい。 $^{18}\text{F}$ の場合にはHF濃度10～1000ppmの純水を用い、添加量は液の放射能が1000Bq/mL程度となるようにする。

#### 【0011】(B) 工程

結晶表面を露出したシリコンウェーハを前記の半導体処理液に接触させ（例えば、浸漬により）、前記の標識した汚染元素をシリコンウェーハ吸着させた有害元素吸着ウェーハを得る。前記のシリコンウェーハが、シリコンウェーハ製造時又はシリコンデバイス製造時のシリコンウェーハである場合には、前記の汚染元素を吸着させる前に該シリコンウェーハを加熱処理するのが好ましく、特に酸化雰囲気中で熱酸化するのが好ましい。このように該シリコンウェーハを加熱処理することにより、シリコン結晶中の潜在的欠陥をウェーハ表面の結晶欠陥として顕現させることができる。そして、こうしてウェーハ表面に顕現させた結晶欠陥に放射性同位元素で標識した汚染元素の吸着加速が認められれば、単結晶製造時に起因する欠陥のウェーハ表面への影響も知ることができる。なお、熱酸化したシリコンウェーハを使用する場合には、シリコンウェーハの表面に生じた酸化膜をフッ酸等を用いて除去してから前記の半導体処理液に浸漬する必要がある。

【0012】また、結晶欠陥に捕捉される汚染元素がCuであり、シリコンウェーハを浸漬する処理液が含フッ酸液の場合には、Cuのシリコンウェーハ表面への吸着はシリコンウェーハ上に付着した有機物により著しく影響を受ける。

【0013】従って、このようなシリコンウェーハ表面の結晶欠陥を評価する場合には、該ウェーハに紫外線を照射して発生したオゾンにより該有機物を分解する方法や該ウェーハをSC-1で洗浄する方法等によりウェーハに付着した有機物を予め除去しておく。こうするとにより、有機物吸着により形成される表面準位による効果と分離して結晶欠陥を評価することができるし、また測定結果の再現性が向上する。

【0014】一方、シリコンウェーハ表面の表面欠陥全体、即ち、結晶欠陥及び有機物等の吸着により形成された表面準位とを同時に、総合的に評価する場合には、ウェーハ表面に汚染が存在するままに本工程に供すればよい。（有機物汚染による影響は図1、2及び3の領域4参照）。

【0015】また、本発明の評価方法では、このようにして有害元素吸着ウェーハを得た後、該有害元素吸着ウェーハに吸着した放射性同位元素の大部分（少なくとも80%、実際的には80～98%程度、より代表的には85～96%程度）を除く洗浄処理を行った後に、該ウェーハを次の(C)工程に施すことが好ましい。放射性同位元素の大部分を除く洗浄処理に用いる洗浄液としては、半導体製造プロセスで一般に使われているSC-1や、SC-2で十分である。このような洗浄処理を行うことにより、後述する放射能強度分布を表す画像において、結晶性が良好な領域と結晶欠陥が存在する領域との濃度差が著しく強調される。従って、前記の濃度差の比

5

較が容易になって、結晶欠陥が特定の汚染元素を捕捉する程度を明瞭に把握することができ、結晶欠陥の分布も確認しやすくなる。洗浄によりウェーハ表面に残す放射線同位元素量はP型では4%程度あればよく、N型ではもう少し少なくてもよい。

#### 【0016】(C)工程

本工程では、前記の有害元素吸着ウェーハ表面の放射能強度分布を輝尽性蛍光体層に潜像として記憶させる。以下の(C)～(D)の工程は、医療用診断技術として既に確立されているコンピューテッドラジオグラフィ(CR)(digital radiography by imaging plateともいう)を応用するものである。

【0017】「輝尽性蛍光体」とは、放射線を当てるとそのエネルギーが蓄積され、その後、可視光を当てると再度励起され最初に当てた放射線の強度に比例した強度を有し、寿命の短い輝尽発光(Photostimulated fluorescence, PSF)を生じる蛍光体である。このような輝尽性蛍光体としては、例えば、Eu<sup>2+</sup>をドープしたハロゲン化フッ化バリウム(代表的なものはBaFBr)が知られている。

【0018】該蛍光体にあてる放射線に強度分布があるとその分布に応じて蛍光体内に潜像(即ち、蓄積エネルギーの分布)を生じる。該蛍光体に可視光を当てると再度励起され最初に当てた放射線に比例した輝尽発光(Photostimulated fluorescence, PSF)を生じるが、この発光は寿命が短いので、読取装置により、可視光を走査し、輝尽発光量を光電子増倍管で検量すれば、潜像を画像化することが出来る。輝尽性蛍光体層を例えばポリエステル製の基板上に形成したものがイメージングプレート(IP)として知られ、富士写真フイルム(株)より市販されている。

【0019】この(C)工程では、(B)工程で放射性同位元素で標識した汚染元素を吸着させたシリコンウェーハ面にイメージングプレートの輝尽性蛍光体層を密着させて露光すると、該ウェーハ表面における放射性同位元素の濃度分布のパターンが輝尽性蛍光体層に潜像として記憶される。

#### 【0020】(D)工程

本工程では、前記の輝尽性蛍光体層に記憶された放射能強度分布を可視性の画像として読み出し、該画像において示される有害元素吸着ウェーハ表面の結晶性の良好な領域及び結晶欠陥が存在する領域に対応する部分の放射能強度を比較する。

【0021】輝尽性蛍光体層に記憶されたウェーハ表面の放射能強度分布の読み出しは、通常、輝尽性蛍光体層表面を赤色レーザーで走査することにより行う。このレーザー走査により記憶された放射線量(潜像)に比例した青色が発光する(輝尽発光)ので、この青光を色フィルタで分離して測定することによりウェーハ表面の放射能強度分布を知ることができる。

6

【0022】例えば、富士写真フイルム(株)により販売のイメージングアナライザーBAS2000を用いると、発光した青色は電気信号に変えられ一旦磁気ディスクに記録され、記録されたデータは次にアナライザーのブラウン管面で画像化される。即ち、ウェーハ面上の放射性同位元素標識汚染物質の濃度分布が画像として得られる。画像上では放射能強度(BAS2000ではPSLという相対単位で示される)を計測する領域を指定することにより、自動的に解析が行われ、その指定領域内の放射能強度はバックグラウンドPSL値(BGと表示)を差し引いて1mm<sup>2</sup>当たりの強度(PSL-BG)として画面上に表示される。同一の放射性同位元素の既知量を含む標準ウェーハを有害元素吸着ウェーハと同時に露光し、その標準ウェーハについて同様にして(PSL-BG)値を求めれば、有害元素吸着ウェーハの(PSL-BG)値との比較で、有害元素吸着ウェーハの指定領域の元素濃度を定量することができる。

【0023】表面欠陥を多く有する領域が表面欠陥の存在しない或いは少ない領域に比べて汚染元素の吸着が多いことに基づき、表面欠陥の分布のパターンが汚染元素の吸着分布のパターンに翻訳され、さらに輝尽性蛍光体層にそのパターンが潜像として転写され、さらに例えばディスプレイ上に可視性の画像として表面欠陥の分布が顕現化される。こうしてシリコンウェーハ上の表面欠陥の分布(各部分の程度も)を測定することができ、評価することができる。

#### 【0024】

【実施例】次に実施例について詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。本発明は、半導体用シリコンウェーハを製造するプロセス及びそれを加工してシリコンデバイスを製造するプロセスにおいて生じるシリコンウェーハ表面の結晶欠陥を評価する方法である。そして、この評価方法は半導体の製造プロセスを管理するのに有用な方法である。従って、本発明の実施例としては、実際の半導体の製造プロセスにおいて生じる結晶欠陥に基づいて評価を行った実施例を提供するのが好ましい。しかし、本発明の適用が特に有効な、シリコンデバイスを製造するプロセスにおいて生じる結晶欠陥については、デバイス構造が微細でかつ複雑なため本発明を具体的に説明しにくい。そこで本実施例では、実際の製造プロセスにおいて結晶欠陥が発生する過程をシミュレートしたテストウェーハを作成し、これを用いて本発明をさらに具体的に説明する。

#### 【0025】実施例1

半導体製造工程で一般的にソリグラフィ手法を利用することにより、図1に模式的に示すように、正方形の選択的イオン注入領域1～3を有するテストシリコンウェーハ(N型)を作成した。前記領域1にはArが、領域2にはAsが、領域3にはB(BF<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを使用)がそれぞれ同一のドーズ量(5×10<sup>14</sup>イオン/cm<sup>2</sup>)でイオン注入されている。そして、これらの領域1～3に

7

は公知のイオン注入欠陥が発生している。なお、領域4はイオン注入を行っていない結晶性の良好な、即ち表面に結晶欠陥がないかほとんど存在しない領域である。このテストウェーハを、フッ化アンモニウム緩衝フッ酸に $^{64}\text{Cu}$ で標識したCuを0.5ppb加えた溶液に10分間浸漬した。次いで、該テストウェーハを引き上げ、純水で5分間リンスして乾燥し有害元素吸着ウェーハを作成した。

【0026】次に、有害元素吸着ウェーハの領域1~4を有する面と、イメージングプレート〔富士写真フイルム(株)製の輝尽性蛍光体層を有する面とを密着させ、該イメージングプレートを露光した。

【0027】次に、露光したイメージングプレートに記録したウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS2000で読み取った。そのときのイメージングプレートの画像を図1に示す。なお、図1中、黒く写っている領域ほどCuの吸着量が多いことを意味している。また、領域1~4の $^{64}\text{Cu}$ 濃度をイメージングアナライザーBAS2000で測定されたPSLをCu濃度既知の標準ウェーハのPSLと比較して求めた。その結果、領域1~3の $^{64}\text{Cu}$ 濃度は、Ar注入領域が $3.6 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であり、領域2のAs注入領域が $3.7 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であり、領域3のB注入領域が $3.7 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であった。また、イオン注入欠陥のない領域4の $^{64}\text{Cu}$ 濃度は $2.0 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であり、前記領域1~3の $^{64}\text{Cu}$ 濃度に比し明らかに少なかった。本発明によれば、結晶欠陥のない又はほとんどない領域と結晶欠陥存在領域との濃度差の比較により、シリコンウェーハ表面の結晶欠陥の程度と分布が一瞥で把握され数量的にも評価することができる。

【0028】他の図からもわかるように、 $^{64}\text{Cu}$ は結晶状態が良好な領域にも見られる。これらの領域は実施例7で後述するように有機物汚染が生じ、これにより表面準位が形成され、ごく弱い欠陥として $^{64}\text{Cu}$ の吸着に影響したものと考えられる。

#### 【0029】実施例2

実際のシリコンデバイスを製造するプロセスにおいては、イオン注入による欠陥を除くために必ずイオン注入後シリコンウェーハを加熱処理(アニール)を行う。欠陥の除去の程度は、注入領域の電気伝導度を測定し、その回復の程度で確認することが広く行われている。そこで、実施例1と同様にして作成したテストウェーハに対して900℃でアニールを行った。このアニール条件は、欠陥を除去することができるものとして確認された条件である。

【0030】次に、このテストウェーハを用いた以外は、実施例1と同様にして有害元素吸着ウェーハを作成し、該有害元素吸着ウェーハを用いてイメージングプレートを露光し、露光したイメージングプレートに記録し

8

た有害元素吸着ウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS2000で読み取った。そのときのイメージングプレートの画像を図2に示す。また、実施例1と同様にして、領域1~4の $^{64}\text{Cu}$ 濃度を測定した。その結果、領域1のAr注入領域の $^{64}\text{Cu}$ 濃度は、 $2.7 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であり、領域2のAs注入領域では $3.3 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であり、領域3のB注入領域では $3.9 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ であった。また、イオン注入欠陥のない領域4の $^{64}\text{Cu}$ 濃度は $2.3 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であった。前記の電気伝導度の測定値を検討した限りでは、前記のアニールによりイオン注入欠陥は概ね消滅しているはずであるが、本実施例における欠陥の評価結果では、Asをイオン注入した領域2とArをイオン注入した領域1において、Cuの捕捉に関与する欠陥がかなり存在していることが確認できた。一方、Bをイオン注入した領域3においては、非注入領域4に比べ、1桁程度 $^{64}\text{Cu}$ 濃度が低下しており、ウェーハ表面にCu吸着を抑制するタイプの欠陥が存在しているものと推定される。

#### 【0031】実施例3

実施例1において、N型のテストシリコンウェーハに代えてP型のシリコンウェーハを用い、そして、それぞれのイオン注入のドーズ量を1桁少なくした以外は、実施例1と同様にしてテストウェーハを作成した。そして、このテストウェーハを用いた以外は、実施例1と同様にして有害元素吸着ウェーハを作成し、該有害元素吸着ウェーハを用いてイメージングプレートを露光し、露光したイメージングプレートに記録した有害元素吸着ウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS2000で読み取った。そのときのイメージングプレートの画像を図3に示す。また、実施例1と同様にして、領域1~4の $^{64}\text{Cu}$ 濃度を測定した。その結果、領域1のAr注入領域の $^{64}\text{Cu}$ 濃度は、 $2.2 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であり、領域2のAs注入領域では $3.2 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であり、領域3のB注入領域では $1.9 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であった。また、イオン注入欠陥のない領域4の $^{64}\text{Cu}$ 濃度は $2.3 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であった。P型のシリコンウェーハを使用し、ドーズ量が $5 \times 10^{13}$ イオン/cm<sup>2</sup>のイオン注入を行った場合には、As注入領域2だけが $^{64}\text{Cu}$ の吸着加速が認められるのに対し、B注入領域3では、逆にCu吸着抑制型の欠陥が存在していると推測される。

#### 【0032】実施例4

実施例3と同様にしてテストウェーハを作成した。次に、該ウェーハのイオン注入欠陥を減少させるために該ウェーハに対し900℃でアニールを行った。次に、このテストウェーハを用いた以外は、実施例3と同様にして有害元素吸着ウェーハを作成し、該有害元素吸着ウェーハを用いてイメージングプレートを露光し、露光したイメージングプレートに記録し

9

ーハを用いてイメージングプレートを露光し、露光したイメージングプレートに記録した有害元素吸着ウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS 2000で読み取った。また、実施例1と同様にして、領域1～4の $^{64}\text{Cu}$ 濃度を測定したが、測定値は実施例3とほとんど変わらなかった。

【0033】実施例3及び4ではイオン注入されたイオン量が少なかったため、イオン注入による結晶欠陥発生量は少なく（したがってアニールの効果も小さかった）、高濃度に格子置換したAsとBの欠陥効果として上記の現象が生じたものと推定される。

#### 【0034】実施例5

実施例1と同様の有害元素吸着ウェーハを作成し、該ウェーハを洗浄剤SC-1 ( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1\text{容}:1\text{容}:5\text{容}$ 、温度 $70^\circ\text{C}$ )を用いて10分間洗浄した。実施例1で用いた有害元素吸着ウェーハに代えて、前記の洗浄した有害元素吸着ウェーハを用いた以外は、実施例1と同様にして、イメージングプレートを露光し、露光したイメージングプレートに記録した有害\*

10

\*元素吸着ウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS 2000で読み取った。そして、実施例1と同様にして、領域1～4の $^{64}\text{Cu}$ 濃度を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0035】実施例6

実施例2と同様の有害元素吸着ウェーハを作成し、該ウェーハを洗浄剤SC-1 ( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1\text{容}:1\text{容}:5\text{容}$ 、温度 $70^\circ\text{C}$ )を用いて10分間洗浄した。実施例2で用いた有害元素吸着ウェーハに代えて、前記の洗浄した有害元素吸着ウェーハを用いた以外は、実施例2と同様にして、イメージングプレートを露光し、露光したイメージングプレートに記録した有害元素吸着ウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS 2000で読み取った。そして、実施例1と同様にして、領域1～4の $^{64}\text{Cu}$ 濃度を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0036】

#### 【表1】

	$^{64}\text{Cu}$ 濃度 ( $\times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ )			
	Arのイオン 注入領域1	Asのイオン 注入領域2	Bのイオン 注入領域3	非注入 領域4
実施例1	36	37	37	20
実施例2	27	33	3.9	23
実施例5	39	37	42	0.12
実施例6	7.6	<0.12	3.1	<0.12

【0037】表1から明らかなように、実施例1及び実施例2においては、イオン注入領域1～3の $^{64}\text{Cu}$ 濃度／非注入領域4の $^{64}\text{Cu}$ 濃度比（吸着量比）が、1.8～1.2程度（ $36/20 \sim 27/23$ ）である（但し、実施例2の $900^\circ\text{C}$ でアニールした場合のB注入領域3を除く）。これに対し、本例のように洗浄処理を行った場合には、 $900^\circ\text{C}$ でアニールを行った実施例6のAs注入領域を除いて前記吸着量比が数百倍になり、濃度差が著しく強調され、結晶欠陥の評価が容易になる。

#### 【0038】実施例7

実験により、シリコンウェーハを浸漬する半導体処理液の容器としてポリプロピレン材質のものをを用いると、引き上げたシリコンウェーハの洗浄が十分でない場合には、 $^{64}\text{Cu}$ 吸着量が著しく増大することが判明した。この原因はプラスチック添加剤のステアリン酸石鹸にあることを見出し、さらに検討を続けたところ、結晶欠陥を評価しようとするシリコンウェーハの表面がステアリン

酸や機械油のような有機質で汚染されていると、同様に $^{64}\text{Cu}$ 吸着が加速されることが判明した。この加速は有機物汚染により表面準位が生じたためと推測される。

【0039】このような異常現象はシリコンウェーハ表面の有機汚染に対し強力な除去能力のあるSC-1洗浄を施した実施例5及び実施例6の場合には全く認められなかった。そこで、実験において、使用したテストウェーハの全てについて波長 $184.9 \text{ nm}$ 及び $253.7 \text{ nm}$ の紫外線を照射し、発生したオゾンにより有機物を分解除去した。そして、十分に洗浄して清浄化したポリカーボネート製容器内で該テストウェーハを浸漬処理することにより、 $^{64}\text{Cu}$ 吸着の再現性が著しく向上し、ウェーハ表面の結晶欠陥の評価が容易になった。

#### 【0040】実施例8

シリコンウェーハ上に形成した酸化膜に対してリソグラフィ技術を適用して $5 \text{ mm}$ 間隔の井桁状に酸化膜を除去してシリコン結晶露出部を作成した。次に、残った酸化



11

膜をマスクとし、リアクティブイオンエッチングを行って、シリコンウェーハ表面に深さ0.5 $\mu$ mの井桁状の溝を形成した。次に、フッ酸を用いて前記の酸化膜を除いて、シリコンウェーハ全面がシリコン結晶面となるようにしたテストウェーハを作成した。次に、このテストウェーハを、1:100稀フッ酸水溶液に $^{64}\text{Cu}$ で標識した $\text{Cu}$ を0.5ppb加えた溶液に3分間浸漬した。次いで、該ウェーハを引き上げ、純水で5分間リンスして乾燥し有害元素吸着ウェーハを作成した。実施例1で用いた有害元素吸着ウェーハに代えて、本例の有害元素吸着ウェーハを用いた以外は、実施例1と同様にして、イメージングプレートに露光し、露光したイメージングプレートに記録した有害元素吸着ウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS2000で読み取った。そして、リアクティブイオンエッチングによる結晶欠陥領域及び結晶性のよい非エッチング領域の $^{64}\text{Cu}$ 濃度をイメージングアナライザーBAS2000で測定されたPSLを $\text{Cu}$ 濃度既知の標準ウェーハのPSLと比較して求めた。その結果、該結晶欠陥領域の $^{64}\text{Cu}$ 濃度は、 $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であったのに対し、非エッチング領域の $^{64}\text{Cu}$ 濃度は $(7 \sim 8) \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 程度であった。この $^{64}\text{Cu}$ 濃度を比較することにより、欠陥領域の評価を容易に行うことができる。

#### 【0041】実施例9

半導体製造工程で用いられる一般的なリソグラフィ手法により、シリコンウェーハ(N型)表面にAsのイオン注入領域(1cm $\times$ 1cm)を選択的に多数形成してテストウェーハを作成した。なお、イオン注入のドーズ量は、実施例1と同程度であった。次に、このテストウェーハを、稀薄なSC-1洗浄液( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=0.1:1:5$ 容)に $^{59}\text{Fe}$ で標識した $\text{Fe}$ 0.5ppbを添加した溶液(温度70℃)に10分間浸漬した。次いで、該ウェーハを引き上げ、純水で10分間リンスして乾燥し有害元素吸着ウェーハを作成した。実施例1で用いた有害元素吸着ウェーハに代えて、本例の有害元素吸着ウェーハを用いた以外は、実施例1と同様にして、イメージングプレートに露光し、露光したイメージングプレートに記録した有害元素吸着ウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS2000で読み取った。そして、イオン注入領域及び非注入領域の $^{59}\text{Fe}$ 濃度をイメージングアナライザーBAS2000で測定されたPSLを $^{59}\text{Fe}$ 濃度既知の標準ウェーハのPSLと比較して求めた。その結果、非注入領域の $^{59}\text{Fe}$ 濃度は、 $(7 \sim 10) \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であるのに対し、イオン注入領域の $^{59}\text{Fe}$ 濃度は、 $(2 \sim 4) \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であった。本例で用いたテストウェーハには、実施例2

12

に見られたような金属吸着抑制型の欠陥が生じているものと推測される。

#### 【0042】実施例10

シリコン単結晶成長時に発生する有害欠陥であるスワール(swirl)欠陥をもつシリコンウェーハを用意した。このシリコンウェーハを酸化雰囲気下に1000℃で8時間熱処理を行った。そして、シリコンウェーハ表面に生じた酸化膜をフッ酸を用いて除去してテストウェーハを作成した。そして、実施例8で用いたテストウェーハに代えて、本例で作成したテストウェーハを用いた以外は、実施例8と同様にしてイメージングプレートによる画像を観察した。その結果、該画像には、明らかに渦巻状の不規則な $^{64}\text{Cu}$ 吸着部分が認められた。本発明の評価方法では、このような熱処理によってシリコンウェーハ中の表面近傍に潜在する結晶欠陥をも顕現させて評価ができることが判明した。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明の評価方法は、従来の方法では不可能であった、シリコンウェーハの表面欠陥の分布の視覚的な画像化に成功し、その結果シリコンウェーハ全表面の表面欠陥の程度と分布が一瞥で把握することができる。また、表面欠陥の程度を数量的にも評価することができる。

【0044】この方法は、不良品の発生に直結するシリコンウェーハの表面欠陥を検出することができるので、シリコンウェーハ及びシリコンデバイスの製造プロセスにおいて、ウェーハ及びデバイスの歩留まりの向上、品質の維持のような管理面において大きな有用性を有するものと期待される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において、イメージングプレートに記録したウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS2000で読み取った画像を写した図面代用写真である。

【図2】実施例2において、イメージングプレートに記録したウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS2000で読み取った画像を写した図面代用写真である。

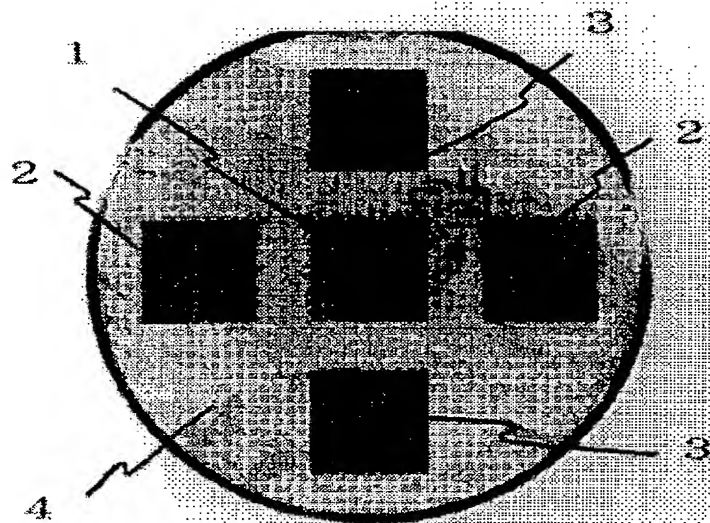
【図3】実施例3において、イメージングプレートに記録したウェーハの放射能強度分布をイメージングアナライザーBAS2000で読み取った画像を写した図面代用写真である。

#### 【符号の説明】

- 1: Arのイオン注入領域
- 2: Asのイオン注入領域
- 3: Bのイオン注入領域
- 4: 非注入領域

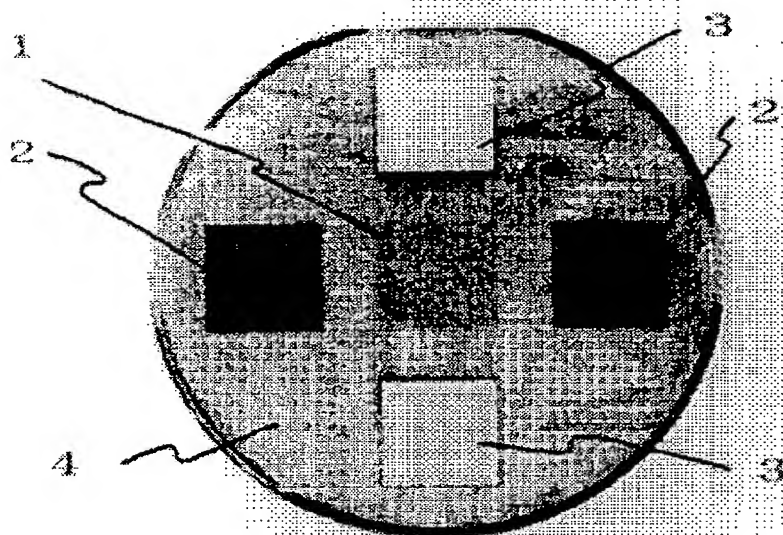
【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真

